

... (omitted) ...

5           It is assumed that (B, M, N) and (C, M, N) shown in a composition of the bath in the experiment example below have the following composition.

B, M, N

BaBr<sub>2</sub>           30.56 to 32.43 mol %

MgBr<sub>2</sub>           27.78 to 27.03 mol %

10           NaBr           41.67 to 40.54 mol %

C, M, N

CsCl           42.86 mol %

MgCl<sub>2</sub>           28.57 mol %

NaCl           28.57 mol %

15           Assuming the number of moles of C, M, N above as 100, a substance is obtained by adding TiCl<sub>3</sub> to a ratio of 17 to 18.

Here, up to 5/6 of CsCl may be replaced with a two-component-containing substance attaining approximately (60LiCl + 40KCl) as a mole ratio.

20           Experiment Example (A)

1. Electrolytic vessel

crucible having an inner diameter of 150mm and a height of 300mm and made of quartz

2. Composition of bath

25           LiBr           51.7 (mol %)

KBr           22.1

B, M, N       15.1

C, M, N       1.2

CaCl<sub>2</sub>          9.9

30           Ten mol % of TiBr<sub>3</sub> is added such that the component of the bath attains 90 mol %.

3. Temperature of the bath

410°C to 420°C

4. Electrode
- Anode ... round rod of titanium 15mm  
length of immersed part 70mm
- 5 Cathode ... titanium plate 0.3mm  
width 20mm  
length of immersed part 50mm  
(surface area 20.0cm<sup>2</sup>)
5. Current for electrolysis
- 10 inverted current 3/4 electrodeposition,  
1/4 reverse electrodeposition,  
the number of times of inversion 1640 times/minute
- forward direction current (electrodeposition) 4A (average)
- current density (electrodeposition) 20A/dm<sup>2</sup> (average)
- 15 reverse direction current (reverse electrodeposition) 0.6A  
(average)
- current density (reverse electrodeposition) 3.0A/dm<sup>2</sup>  
(average)
6. Duration of electrolysis
- 10 hours
- 20 7. Electrodeposition analysis
- Smooth metal titanium plate having a mirror-smooth gloss  
was obtained.
- ... (omitted) ...

Japan Patent Office  
Patent Publication Gazette

Patent Publication No. 31-006812  
Date of Publication: August 14, 1956

(9 pages in all)

---

Title of the Invention: Electrodeposition Method in Anhydrous  
Electrolytic Bath Also Employing  
Electrolytic Etching

Patent Appln. No. 28-006828  
Filing Date: April 17, 1953

Applicant / Inventor: Shinichi TOKUMOTO

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)

12 A 23  
(10 A 231.2)

特 許 公 報

特許出願公告  
昭31-6812

公告 昭 31.8.14 出願 昭 28.4.17 特願 昭 28-6828

出願人 発明者 徳 本 慎 一 東京都千代田区富士見町2の14  
代理人 弁理士 中 嶋 汎 之 助

(全9頁)

電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法

図面の略解

図面に於て第1図は本発明の作用の説明用切截陰極断面拡大図、第2図は本発明の実施に当り使用する電着電流と逆電流を供給する電気配設図の一例を示す。

発明の詳細なる説明

本発明は無水性電解浴から陰極面に析離する金属の表面を可及的に平滑に為しつつ、電着を継続する事を主旨とする電着法に係る。

即ち、本発明は電着金属の表面上で過度の成長を好まない部分を選択的に浴中に溶解し、或は該部の成長のみを選択的に抑圧する如くなす事を意図し、その方法として、所求金属以外の陽性元素をも陰極上に還元析出させ得るに足る大きさの電流を断続的に流し、該電流と極性反対なる電流とを適当なる交番割合を以て通電することを特徴とする電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法である。

換言すれば、無水性電解浴を用いて所求金属以外の陽性元素をも陰極面上に還元析出させ得るに足る電流密度以上の電流密度に週期的になる如き電流を電着電流として使用し、この電着電流を特徴づけてゐる所の上記の週期的高電流密度を以て電流が通じられてゐる時間以外の時間の全部に亘り、若くはその一部に於て、上記電着電流と極性反対なる電流を適当なる交番割合を以て通電する事を特徴とするものである。

上記の断続的に所求金属以外の陽性元素をも析出する電解電流を用いる事は、電解浴の析出金属に対する腐蝕作用と、電解電流の作用との共働に依り、陰極面に接する電解浴中に、陰極面の突出部の生長を抑制し、凹部の生長を助長して成長速度を揃わせる特殊な皮膜状の電解浴組成の偏倚、即ち特殊な分極を形成存続さす為である。

従来から分極は水性電解液中の電解に有害であるとされてゐるものであり、この電解に有害であ

る所の従来の分極と、本発明に於ける陰極面前に生成して上記の有効な作用を果す皮膜状に電解浴組成が偏倚した部分を区別する為、本発明の偏倚部分を陰極皮膜と呼ぶこととする。

本発明に於て、陰極皮膜を形成存続させる事は、後述する陰極電解研磨法を使用しつつ、所求金属を電着させるためである。

既に従来も、水性電解液から金属を電解析出するに当り、鍍層面の復極作用を行はしめる事を目的として、電鍍期間を中断し、逆電流を短時間通す事は行われ、又、既に鍍着せられた金属層から不健全劣質な部分を奪取する目的を以て、該部を奪取するに充分な量の逆電流を充分な時間適用して電解を継続する電解法は提案せられてゐる所である。

然るに、この種の水性電解液を使用する電解に於て生ずる分極作用の最も有害な所以は、陰極表面上に水素が附着し、以て電鍍能率を低下せしめ、電鍍を著しく阻害するためであり、斯様な電解機構に対して逆電流を通じるときは、水素を発生した金属析出面に酸素を発生するに至るから、先に発生した水素と逆電流に依り発生する酸素が結合して溶媒たる水を生成し、復極作用の目的を達しうる事は明らかであり、之に加えて、既に、鍍着せられた金属層より不健全劣質な部分を奪取するに充分な量の逆電流を充分な時間適用すれば、不健全劣質部は除去せられるのであるから、良質な電鍍が確保せられる事は自明の事柄である。しかし乍ら、水性電解液を使用する場合、電着金属は水素を包含するに至り、甚しい時には水素脆性を現わし、又、チタニウム、アルミニウム等その金属が酸化せられ易いため或いは水素過電圧の関係等から水溶液中での電着が困難である場合、及び所求金属とその金属からの溶解生成塩との間の平衡反応は電解浴中の金属の腐蝕される速度に関係があるけれども、その平衡の程度が、水

性電解液の操作温度(100℃以下)では、電解に不適当である場合等には、必然的に無水性電解液を使用せざるを得ない。

ここに水性電解液と無水性電解液を使用し電着を遂行する場合を比較検討し、水性電解液に於ては、分極作用は有害であるとされているけれども、無水性電解液を使用する場合には、後述する如く、分極作用を活用しなければ水性電解液で得られる如き、陰極上に固着して成長する電着金属体は得られない事を見出した事に本発明は基くものである。

無水性電解液を使用する本発明に於ては水性電解液中で有害な分極作用を特に活用するために電着電流は特別な制限を有し、且つ、使用する逆電流には、水性電解液使用の場合に於ける如き復極作用を行はせる事は起り得ず、且つ又、単に電鍍金属の不健全劣質なる部分を奪取するのみではなく、電着金属面を平滑化する如く、その突出部を溶解除去すると同時に、上述の陰極皮膜の形成を助け、この陰極皮膜の作用と共働して、後述の陰極皮膜の含有度差効果に依る選択的不働態化作用を行わしめるものである。この意味を以て無水性電解液を使用する本発明の電着法は上述既存の水性電解液中に於ける電気鍍金法と全く異なるものである。又、この選択的不働態化作用を確実ならしめることは、電着金属の一部を溶解除去し乍ら電着を遂行する場合、ややもすれば電着金属中に包蔵され、その品質を低下せしめる溶解反応生成物が電着金属中に包蔵されることを防ぐものであり、この点に於て陰極皮膜を活用しても逆電流を併用しないで断続する電着電流のみを使用する電着法より優れたものである。

本発明の電着法では、従来電解に有害であるとされている分極一般と異り、特殊な作用並に効果をもつ分極、即ち陰極皮膜が電着機構の中心を為すものであり、之を電着面に形成存続させる為に電着電流が上述の如き特定条件を具える事を要するものであり、逆電流も亦、この陰極皮膜の形成を助長し、之と共働してよく無水性電解液中で電解研磨の効果を發揮し得るものであるから、先づ此の陰極皮膜に就いて説明する。

陰極皮膜のもつ作用並に効果として次の事が挙げられる。

第1.図に於いて、 $b$ は陰極、 $a$ は陰極面上の突

部、 $b$ は陰極面上の凹部とする。

即ち、主として、電着電流の通じてゐる間、

(1) 含有度差効果(仮称)— $b$ の部分の溶が $a$ の部分より所求金属の電解析出し易い化合物又はイオンを多く含む事による効果。

(2) 溶解速度差効果(仮称)— $b$ の部分の溶が $a$ の部分より電解析出した金属を溶かさないう事による効果。

(3) 電解抵抗差効果(仮称)— $b$ の部分の溶が $a$ の部分より電着電流が流れることにより電解抵抗が低くなる事による効果。

(4) 拡散速度差効果(仮称)— $b$ の部分中で $a$ の部分中より所求金属の電解析出し易い化合物又はイオンが拡散補給され易い事に依る効果。

等である。但し、陰極皮膜としての機能をもつ陰極面直前の電解浴部分は必ずしも上記の諸効果の全部を持つ事を要しない事は勿論であつて、これ等の諸効果の中、顯著に作用する(1)乃至(2)をもつ場合も、よく陰極皮膜として作用するものである。この種の陰極皮膜の形成は所謂電解研磨法の陽極皮膜の場合と同様に、主として電解電流密度と電解浴の拡散速度と、電解浴の所求金属に対する腐蝕作用とに多大の関係をもつものである。

電解浴が析出金属に対し、激しい腐蝕作用をもち、且つ上記の如き作用並に効果をもつ陰極皮膜が、陰極面前に形成されない時には、たとえ電解の結果、一旦、平滑電着が得られても、電着面の各部の電気化学的卑貴差に依り腐蝕に依つて結晶面を露わす様な凹凸を生じ、そこに生じた凸部は電流分布に関し、凹部より多大の電流密度となり、益々生長する状態となる。この様に激しい腐蝕作用をもつ電解浴は比較的低温(約100℃迄)で操作する水性電解液を使用する場合と異り、数百度以上の温度で操作する無水性電解液を使用する場合に常に遭遇するものである。

然るに、此の場合に所求金属化合物、又はイオンの電解浴中での拡散速度が遅い場合、即ち、拡散する分子乃至イオンの半径が大なるか又は電解浴の粘度が高いか、或は電解浴温度が比較的低い場合には、金属が溶解して出来た生成化合物又はイオンは陰極面前から離散する事遅く、従つて、その金属の電溶圧に対抗するに足る滲透圧が生じよく、その金属が継続して電解浴中に溶解しようとする事を防ぐものである。

然るに、当該電解浴の拡散速度に影響する分子乃至イオンの半径は各々の元素に固有のもので、これを人為的に変更する事は困難であり、又電解浴の粘度を高める事は、同時に電解浴の電解抵抗を増大し、従つて、所要電力量の損失を来し、且つ所求金属の化合物の分子乃至イオンの陰極部への拡散を阻害する事となり、電解不可能乃至極めて不得策な結果を招来するものである。

上記の点を解決するためには、前述の陰極皮膜としての作用並に効果をもつ薄い皮膜状の電解浴組成の偏倚を陰極面に接する部分に形成する事を得策とするものである。

次に、本発明で上述の陰極皮膜を形成し存続させる目的で使用する所の断続的に所求金属以外の陽性元素をも析出させる電着電流の特殊性を明らかにする為に、之が上述の陰極皮膜の形成に有効であること、及び金属を陰極上に析出成長させ得るものであることを説明する。

金属が板状等平滑なる電着面を形成する如く結晶が生長するに適した電流量は、各種の金属に依り異なるけれども、概ね毎平方センチメートル当り数十アンペア以下で、充分に見積つても150アンペアである。之は先の析出金属と関係ない結晶核の形成が容易となるためである。当然、金属結晶の成長には、結晶成長速度の制限があり、単位時間内に還元される金属原子乃至イオン数は、この制限の範囲であることを要する。且つ又、所求金属以外の陽性元素が析出した場合には、之が陰極面上に於て所求金属と置換し、或は、所求金属の化合物又はイオンを還元するに費消せられることを要する。若し、費消せられない時は、逆電流を通じてでも陰極面上に於て、該金属の化合物となして、浴中に返還する事を要する。然らざる時は、もし、使用無水性電解液が数百度の如き温度を保つ場合、水性電解液使用の場合と異り、斯種陽性元素(例えばナトリウム、リチウム等)は陰極面を離れて浮上し、浮上途中に於て所求金属化合物と会合し、之を還元して電解に有害な金属霧生成の原因を作るものであり、又、同時に後述する板状、塊状等の電着を可能ならしめる所の電解浴組成の偏倚、即ち陰極皮膜が得られないからである。次に述べる如く陰極皮膜形成のために、電解浴組成の偏倚を容易に起らせる意味では瞬間電流密度の大きい方が都合よく、他方、不必要乃至有

害な結晶核の形成を防止する目的及び所求金属化合物を陰極附近え潤沢に拡散補給する目的では単位時間当りの電流量に制限がある。

茲に、本発明の特徴とする断続的に所求金属以外の陽性元素をも析出せしめうる電着電流の第1の意義が存する。

次に無水性電解液及び陰極皮膜に関連して、本発明の特徴とする電流を用いる電着法を詳述する。

上述の本発明の特徴とする電着電流を、無水性電解浴を用いる電解に使用する場合に、例えば塩化リチウム塩及びマグネシウム塩の如く、又は臭化ストロンチウム塩及びマグネシウム塩の如く、電解浴を構成する塩類にして、且つ分解電圧の関係上、比較的析出し易いが、所求金属より電気化学的に卑な金属から成る塩は、これ等の析出し易い金属が、陰極上に、一旦電解析出し、之が浴中の所求金属化合物を還元し、その結果、陰極部の浴中に再び塩の形で生じ、その附近に次第に増加する。

この場合、電着電流により陰極上に析出した上記の所求金属以外の析出し易い金属が一部逆電流に依り発生せられる陰性元素と結合して再び塩となり陰極部の浴中に戻つても、一旦析出した金属が塩の形で浴に戻ることは同様である。陰極上の凸部は凹部に比して電流密度が大きくなり易いから、これ等の塩は凹部よりも凸部に多量に生成する。

従つて、電解浴を2種以上の成分から作り、その配合比が低い温度の凝固点の共融物附近の割合、或は配合された成分系に就いて凝固点と比較的低い様な割合であれば、凸部前の浴組成は凹部前の浴組成よりも生成塩に関して偏倚程度が大きく、夫れだけ凸部前の浴の凝固点は次第に上昇する。この事実のために、凸部前には凹部前よりも多量の固相部分乃至は高粘性部分が生じ、従つて、凸部前は電解抵抗が凹部前よりも高くなり電流密度分布は自働的に均一化の傾向に向けられる。(電解抵抗差効果)

然るに、この様にして生じた固相部分乃至は高粘性部分は絶えず電解浴の中に溶け込み上記析出電流がとだえてゐる間に消失し、再び次の析出電流の通電により新な浴組成偏倚が起り、新に固相部分乃至は高粘性部分が生ずる。

この様にして、主として電着面凸部で生ずる固相部分乃至は高粘性部分は絶えず本来の浴と融合し合つて電着面に沿ひ移動し電着面の凹部にも貯るが、この場合、後に含有度差効果に就いて述べる如く電解に有効な形態の所求金属塩（低次化合物等）を含有する。而して、この場合凹部の浴の所求金属塩に対する溶解度の変化から、凹部の浴の溶解度飽和値以上となつた所求金属塩はコロイド状に成る場合が多く、且つ、本来の浴よりも特定成分についてのみ偏倚するので、やゝもすれば本来の浴よりも粘度は高くなり高抵抗となり易い。

この様な場合に、次の電着電流が流れ始める瞬間に、凹部の浴の電解抵抗が、本来の浴に接してゐる凸部の電解抵抗より高くて、凸部の電流密度の方が高くても、結局は、同様に凸部の電解抵抗は高く、凹部の電解抵抗は低くなる。それは初め若し凹部の浴が高抵抗となつても、その高抵抗のためにその部分で電圧降下して、凹部に於てのみ分解電圧の関係から所求金属のみが電気分解される様なれば電着には尚更好都合であるけれども然らざる時にも、含有度差効果に依つても凹部の浴は電解に有効な形態の所求金属塩を凸部に接する浴より多量に含有して居るから、凹部では所求金属が凸部に於て他種金属と競ひ合つて析出する割合よりも多い割合で析出する。従つて、電着電流が流れて居れば、凸部前では、所求金属以外の金属の塩が偏倚して溜り、固相部分乃至は高粘性部分を形成するに至り、他方凹部では、金属の析出するに伴い、所求金属塩が次第に減量するに至る。1部、先に溶解度の変化からコロイド化した所求金属塩があつても、その減量した不足を補つて真溶液に変わり、粘度は低下する。従つて、結局は、凹部は凸部に比べて電解抵抗は低くなり、電流は均一化の傾向に向けられる。この様にして電着電流を通電して適当な状態に達した時電着電流を停止する。

次に、電解抵抗差に関連して逆電流の作用を説明すれば、電着電流が停止すると速に凸部の偏倚は、前述の様に本来の浴に洗い去られて、本来の低電解抵抗の浴が接することとなり、本来の浴よりも比較的高抵抗の浴が凹部を覆つてゐるので凸部は凹部よりも溶解され易くなる。

然し乍ら、実験の結果に徴すれば逆電流に関す

る限り凹部の電解抵抗が凸部のそれよりも高い時期がある事の効果は後述する含有度差効果程に顕著に平滑化に役立つものではない。

上述の様に電着電流に依つて、陰極に一旦析出し、再び浴中に戻る所の電解浴組成中の所求金属以外の陽性元素より成る塩の増減の程度に依り、電解浴構成物質系の凝固点状態図に関連して、固相部分乃至は高粘性部分を随意調節する如き事実は水性電解液を使用する場合には全く意図せられ得ない所である。

この様に、主として電着電流の通電中次第に増加して存続する固相部分乃至は高粘性部分は陰極面凸部に於て、高電解抵抗体として作用すると同時に所求金属化合物乃至イオンが凸部へ拡散補給されることを防ぐ作用をする。(拡散速度差効果)。その結果、析出電流の通電中、此所凸部では、所求金属化合物又はイオンは他部分より欠乏する。電着電流が杜絶えて、この部分が粘性の低い本来の浴と混合溶解し合つて粘度が低下する瞬間には所求金属化合物又はイオンが不足するだけ滲透圧が充分でないから、凸部は凹部に比べて腐蝕溶解され易い。この溶解は凹部と凸部の夫々に接する浴中の所求金属化合物又はイオンの濃度差に基いて生ずる電位差が惹き起す凸部を選択的に溶解することであり、後述する所の熱化学的な溶解作用のもたらす効果と共に溶解速度差効果と呼ぶものである。

上述の説明からも明らかな様に、陰極皮膜のこの種の溶解作用及び効果を顕著ならしめる為には可及的完全なる浴組成の偏倚を作ると共に、可及的、速かに之が溶解せしめられる事を要する。この意味でも、電着電流として所求金属以外の陽性元素をも析出させ得るに足る大きさの電流密度の電流を週期的に断続する事は、従来の分極を出来得る限り生じない様にする事と本質的に異つた電解機構を実現させる事を意図するものである。

次に、含有度差効果と呼ぶものについて説明する。電解浴中への所求金属化合物の溶解度は溶媒である電解浴組成と、溶質である所求金属化合物の構造とに関係する。

同一の金属の化合物であつても、この化合物を構成する金属の原子価数が異なれば、この塩の同一溶媒中への溶解度も異なる。例えば金属チタンを電着せんとする場合に例を取れば、塩化リチウム

と塩化カリウムの二成分系熔融物を浴とし、之に塩化マグネシウムを少量づつ添加し、漸次、塩化マグネシウムを増加せしめれば、塩化マグネシウムが増加するに従い、浴中の3価チタンの溶解度は漸次減少する。又これに更に塩化ナトリウムが添加されると、2価チタンの溶解度は塩化ナトリウムが添加せられない場合よりも上昇する。同様の事実は臭化物に就いても認められ、マグネシウム塩に代えて、ストロンチウム塩等を用いた時にも認められる。

このような事実は、陰極面上の凹部と凸部に電流密度の差がある、という事実と共働させる事に依つて、凸部と凹部に接する浴中の所求金属化合物乃至イオンの原子価及び濃度を任意に調節する事が出来る。

即ち、前例に於て、凸部上に凹部上より多量に電解析出したマグネシウムは、浴中の3価のチタン塩又はイオンを2価のチタン塩又はイオンに還元し、還元で消費せられたマグネシウムはマグネシウム塩となつて、陰極面から附着部分の浴中に戻る。

特に、このマグネシウム塩が豊富な偏倚部分は、ナトリウム塩を含んでゐる所の本来の低粘度の電解浴と混合溶解し合つて、生成された2価のチタニウム塩を溶解し、之を伴つて、陰極面に沿い流動して凹部にも入る。従つて、凹部前は2価のチタニウム塩が豊富となり、且つ、この凹部前の浴の様に、偏倚したマグネシウム塩が多量な浴組成中には、3価チタニウム塩は溶解含有されにくい。従つて、凹部は金属チタニウムを熱化学的に腐蝕する所の3価チタニウム塩の腐蝕作用から守られる事にもなる。従つて、所求金属以外の陽性元素をも析出せしめるに足る大きさの電流が流れてゐる間、凸部前には電着に有効なチタニウム分の含有量は減少し、之に対して凹部の電解浴中の電着に有効なチタニウム分は多い為に、電解を継続すれば凸部の電流密度が凹部の夫れに比して大きくても凹部の電着チタニウム量は凸部の夫れに比して多く、凹凸差を減じ、平滑電着面が得られるものである。之が含有度差効果と呼ぶ作用並に効果である。

この含有度差効果に関連して逆電流の作用を説明する。

上述の様に凹部の浴が電解に有効な形の所求金

属塩、即ち所求金属の低次化合物等を多量に含有することが出来て、その高次化合物を含有しにくいといふ性質は、逆電流が流れた場合に凹部の溶解を阻止するものである。

即ち、電極面にその金属の原子価につき高次の化合物を生成する電流密度値以上の電流密度で逆電流が流れた場合、そこには電極面を覆うに充分な高次化合物が生成せられる。而して、凸部に接する浴は比較的よく高次化合物を溶解し得るから生成せられた高次化合物は溶解除去せられるので凸部の溶解を継続するが、凹部に於ては、之に接する浴が、高次化合物を比較的溶解し得ないので、極めて不動態化せられ易く、直に溶解を阻止されるに至るものである。この含有度差効果に基づく選択的不動態化作用は、特に無水性電解浴を使用した場合には、極めて顕著に平滑化の効果を發揮するものである。又、上述の選択的不動態化を確実にする時は、単純な断続電流を使用する電着法を用いた場合、やゝもすれば、電着金属の内部に包蔵せられ易い金属溶解生成物が包蔵せられない様にすることが出来る。それは、電着金属面凹部が単分子層乃至数分子層より成ると見做されている所の不動態化皮膜で覆われるので、この皮膜を形成する金属化合物が固体であつても、極めて薄い層であるために、次の電着電流で還元せられるためである。若し不動態化皮膜を形成し得るに至らない様な弱い酸化力であつた場合には、腐蝕反応の結果、生ずる生成塩は多孔性の厚い皮膜状となり、このような状態の固相化合物は、電着電流の還元作用を固相体の深部に迄受け得ない為に、末還元の低電着金属体の内部に包蔵せられるに至るものである。

上述した所から明らかな様に、この種選択的不動態化作用は陰極皮膜たる分極の存在下に始めて所求の電着状態に対する充分な効果を發揮し得るものである点に注意するを要する。

次に、電解析出を継続しつつ行われる化学研磨について説明する。

電解浴中に於ける化学研磨は電解浴の電析金属に対する腐蝕作用を利用する研磨法であるけれども、単純な化学研磨の場合と異り、電解析出を併行して行ふを要し、その目的では可及的に当該浴中に所求金属成分を含有せしめる事を要する点に於て、通常の化学研磨用浴と異なる所があり、単純



に金属面の凹所の滲透圧を高め、若くは金属面の電気化学的に卑なる部分に侵蝕に対する防護皮膜を形成するのみにては足らず、進んで突出部えの所求金属化合物又はイオンの拡散を防止して該部の滲透圧を減じ、或は、更に電着物を成長させるための各種の条件に適合させる為、瞬間電流密度と単位時間当りの電流量とに多大の制限ある電流を用いて、陰極前の浴組成を偏倚させ、突出部に接する浴組成を更に高い電着圧を示す如く変換する事さえ必要となる。

この点に於て、この電着法では水性電解液を使用する場合と異つて、高温に至る迄使用する事が出来るので、常温に於ける $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ と同様の平衡が容易に所求の程度となる如き温度範囲に於て電解する事が出来る。

従つて、この電着法に於ては、浴組成及び電解条件を調節し、当該電解温度に於ける溶解反応生成物が生成部位に於て難溶性となる如くし、凹部と凸部の拡散条件の差に基く夫々の個所に於ける溶解速度を以て、凹所の化学的腐蝕作用を防ぐ如くし、又は、斯る反応生成物を凹所に貯溜して高い滲透圧が生ずる如くし、凹所前に所求金属化合物又はイオンが欠乏する事なく電解し、電着を継続することが出来る様にする事を得策とする。

尚、陰極を内部から冷却することは陰極面凸部よりも凹部の温度を下げ得るので、凸部の腐蝕速度に比して凹部の腐蝕速度を減少させうる為、上述の化学的研磨に有効である。

之をチタニウム電着に例を取つて説明すれば、チタニウムの塩化物、臭化物に就いての上述の如き反応は、実験の結果、350℃以上600℃迄の温度範囲に於て容易に起りうる。従つて、チタニウム電着に就き、敍上の機構を活用する場合には、電解温度を400℃乃至600℃の範囲に選ぶを得策とする。尚、チタニウムハロゲン化合物の場合、この化学平衡に関連して附記すれば生成されたチタニウムの2価化合物は、浴中にチタニウム4価化合物を送入する事に依つて、上記の温度範囲でチタニウム3価化合物に戻すことが出来る。この事実、電解浴の継続使用の為に重要な事である。

本電着法の機構は上述した如くであるから、所求金属に関する上記の様な平衡反応を充分活用し得る温度範囲で、電解浴が電解を継続するために必要な流動性をもつ如く適宜電解浴構成物質を選

定する必要があることは勿論である。

上述した本電着法に使用する化学研磨は他種陽性元素が一旦陰極面に析出し、それが再び浴中に戻ることに依つて生ずる陰極部の偏倚組成浴をも研磨浴とするものである意味に於て、直接電解電流に関係がある。

この意味を以て、従来の化学研磨と異り、且つ一般に電解研磨として知られてゐる所謂電解的陽極溶解とも異なる種類のものである。茲に、本発明の電解法のこの種の研磨作用を陰極電解研磨（仮称）と呼ぶ事とする。

上述の陰極電解研磨方法に従い、研磨効果を充分發揮せんとすれば、その間、電着金属面と、之に接する浴との界面に於ける正方向の電位勾配を出来るだけ取り除く事を得策とする。

この様な出来るだけ完全な化学研磨を併用する事が出来る点が、本発明の特徴とする断続的に、換言すれば週期的に大電流密度となる如き電着電流を通じる第2の意義である。

この様に陰極電解研磨を用いて電着金属面を平滑化しつゝ電着を継続する場合には、陰極部に於ける所求金属の析出量と当該陰極研磨量との関係は、電解浴組成、電解浴温度、拡散に関する物理的条件等と、これと使用する断続的に所求金属以外の陽性元素をも析出させる電着電流及び逆電流の平均電流量、断続週期及び断続割合に依つて定まる陰極部の浴組成偏倚の程度によつて決定せられる。

上記した様に、電解電流の性質は浴組成と密接不可分の関係をもち、断続的に所求金属以外の陽性元素をも析出させる為の電着電流を使用する場合、その断続の週期及び断続の割合は、適宜上記目的に合致する如く浴組成及び温度その他の電解条件と関連して定む。

以上詳述した様に本電着法の要点は、陰極面に断続的に所求金属以外の陽性元素をも還元して析出させ得る電流を流し、前述した陰極皮膜の作用並に効果をもつ所の分極を形成存続させ、それに依つて電着金属を成長させる為に前述した陰極電解研磨を行う事にあり、その研磨作用を助成する為に選択的不働態化等を確実ならしめ得る逆電流を併用するものである。而して、本発明は陰極皮膜としての分極を形成存続させて、前述した陰極電解研磨を併せ行い乍ら電着金属を成長させる

ために、断続的に所求金属以外の陽性元素をも析出する電流を使用するものであるから、電着電流が、陰極面で、所求金属以外の陽性元素をも還元析出させ得るに足る電流密度以上の電流密度に週期的に達せねばならない事は一つの要件であるけれども、上述の電着の目的に適合する電流である限り、その電流の波形は問題でない。

従つて、上記の陰極皮膜たる分極を形成するための要件を満足すべき電流密度の電着電流及び上述の効果を發揮する逆電流が流れていない時間は全く電流が途絶えていても、又は微弱電流が流れていてもよい。

又、使用する逆電流は、陰極皮膜たる分極の存在下に極めて有効に行われうる前述の選択的不働態化をなしうる限り、交流波形の負部分を構成する逆電流であつてもよいこと勿論で、上述の陰極面で、所求金属以外の陽性元素をも還元析出させ得るに足る電流密度以上の電流が流れていない時間には、前記の選択的不働態化を助長する如き逆電流部分を含む交流が流れていてもよいことは勿論である。

この種の断続電流の断続週期、断続割合、及び平均電流量は電解浴組成、析出金属の種類及び電解浴温度等の電解条件に関連して定まるので広範囲に互るものであるけれども、有効な偏倚は上述の如く無水性電解浴を用いて特に効果的に作ることが出来るものである。

尚、上述の陰極皮膜の生成存続には浴の対流、攪乱の程度が関係するけれども、単純な流れよりも、気泡攪拌による攪乱及び陰極の振動を以てする方が極めて有効に陰極皮膜の生成存続を調節することが出来る。

次に、上記陰極皮膜の各作用及び陰極電解研磨の性格を最も完全に示す実施例を掲げる。

第2図に於て、電解槽1の陽極2、陰極3に電源 $E_1$ より分圧器4を通じて適当値の電圧を印加する様にし、断続装置5を介して通電の割合を制御する。又電源 $E_2$ よりは陽極2に陰極を、陰極3に陽極を分圧器6及び断続装置7を介して接続する。

上記断続装置5及び7は種々な形態のものを採用し得るけれども、その一例としては、直流機整流子と刷子との関係の如く構成し、上記整流子を構成する夫々の素子間を電流の断続割合及び断続

回数に合う様に接続して置き、刷子をこの整流子上を回転せしめるか、又は整流子を回転せしめるかの何れかを為す様にして電流を断続するものとする。

而して、上記断続装置5が閉路の場合は7が開路し、又この反対の開閉を両者間に行う様関連してあるものとする。

上記第2図の電解実施の態様は、本発明の電着法を実施する上の一態様を示すものに過ぎない。例えば、上記の断続装置は電流を遮断する時に火花放電を伴い易いので、この様な独立した電流断続装置を用いずに直流と交流を重畳し、上記の態様に代えて使用する事が出来ること勿論である。

以下実験例の浴組成中に記載せられる(B, M, N)及び(C, M, N)は次の組成を為すものとする。

B, M, N—

BaBr<sub>2</sub> 30.56~32.43モル%

MgBr<sub>2</sub> 27.78~27.03 "

NaBr 41.67~40.54 "

C, M, N—

CsCl 42.86 モル%

MgCl<sub>2</sub> 28.57 "

NaCl 28.57 "

上記C, M, Nのモル数を100とし之にTiCl<sub>3</sub>を17~18の割合で加えたもの。

但し、この場合CsClの6分の5迄はモル比で約(60LiCl+40KCl)の2成分系で置き換えることが出来る。

実験例(A)

1. 電解容器 内径150mm、高さ300mmの石英ルツボ。
2. 浴組成
 

LiBr	51.7 (モル%)
KBr	22.1
B, M, N	15.1
C, M, N	1.2
CaCl <sub>2</sub>	9.9

 之にTiBr<sub>3</sub>を浴成分が90モル%となる如く10モル%加える。
3. 浴温 410℃~420℃
4. 電極
 

陽極……チタン丸棒	15mm.
	浸漬部長70mm.
陰極……チタン板	0.3mm.
	幅20mm
	浸漬部長50mm.

(表面積20.0cm<sup>2</sup>)

5. 電解電流 反転電流 電着、逆電着、反転  
回数1640回/分  
正方向電流(電着) 4A (平均)  
電流密度 (電着)20A/dm<sup>2</sup>(平均)  
逆方向電流(逆電着)0.6A (平均)  
電流密度(逆電着)3.0A/dm<sup>2</sup>(平均)
6. 電解時間 10時間
7. 電析状況 滑かな鏡面光沢をもつて平滑な金属チタン板を得

この実験例に於いて、B, M, N及びC, M, Nの量は変える事が出来る。B, M, Nが浴中に含まれる事が少なければ少い程熱化学的な研磨の効果が顕著になる。CaCl<sub>2</sub>又はCaOは陰極電解研磨法に於いて析出金属に対する浴の溶解作用の腐蝕抑制剤として作用する。

従つて、その添加量は陰極電解研磨の強さに関連して決定せられるものである。

## 実験例 B

1. 電解容器 実験例Aに同じ
2. 浴組成 B, M, N 89.2~72.8(モル%)  
C, M, N 1.8~3.2  
CaCl<sub>2</sub> 9.0~24.0  
之にTiBr<sub>3</sub>を浴成分が90モル%となる如く10モル%を加える。
3. 浴温 電解開始時 520℃  
厚附電着時 440℃  
電解終了時 560℃
4. 電極 陽極 チタン板厚さ6mm、幅50mm、浸漬部長50mm  
陰極 チタン板厚さ0.3mm、幅50mm、浸漬部長50mm(表面積50.6cm<sup>2</sup>)
5. 電解電流 反転電流 電着、逆電着  
反転回数 7000回/分  
正方向電流(電着)5A(平均)  
電流密度 (電着)10A/dm<sup>2</sup>(平均)  
逆方向電流(逆電着)1.5A(平均)  
電流密度 (逆電着)3.0A/dm<sup>2</sup>(平均)
6. 電解時度 20時間
7. 電析状況 鏡面光沢をもつ厚い平滑な金属チタン板を得。

この実験例に於て、CaCl<sub>2</sub>はCaOと置換える事

が出来る。そしてそれ等は前相の実験例Aに述べた如く所求金属に対する浴の溶解作用の腐蝕抑制剤である。

従つて、それ等の量は浴の対流及び攪乱の程度に関連して定められるべきものである。それ等の量が多過ぎる場合には、金属マグネシウムが析出チタン中に包含される様になる。

前述の実験例に於いて、振動が陰極皮膜の形成存続の調節の為に使用せられる場合には振動週期は毎分5~40回の範囲、又その振幅は0.5~15mmの範囲に選ぶを得策とする。

上記実施例に依り明らかな様に、従来水性電解液を以てしては困難とせられた金属の電着を容易に行い得る。且つ又、電解浴中に二種以上の所求金属の化合物又はイオンが共存する場合には、電着物中のこれ等の金属量の割合は或る程度意のままに作られ得る事は明らかである。

上記実験例A及びBに於ては、電着電流と逆電流とが同一週期を以て変化する如くなしたけれども、この変化は、敢えて同一週期をもたせる必要はなく、析離させる所求金属に応じ、又その電解規模に応じ適宜決定するものとする。

## 特許請求の範囲

本文に詳記し実施例につき詳述した様に、無水性電解浴を用いて所求の形状に電着金属を成長せしめるのに有効な分極を陰極前に形成するため、陰極上に所求金属以外の陽性元素をも析出させ得るに足る大きさの電着電流を断続的に通し、該電着電流の休止期間の全部又はその期間の一部に於て、上記電着電流と極性反対なる電流、若しくは交流を適当なる交番割合を以て通電することを特徴とする電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。

## 附 記

- 1 所定時間、陰極上に所求金属以外の陽性元素をも析出させ得るに足る大きさの電着電流を流すことと、該電流を一定時間休止し、該休止時間中に電解電極端子間に上記電着電流と方向相反する電流又は交流を流すことの操作とを交互に繰り返して電着を継続する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。
- 2 所定時間、陰極上に所求金属以外の陽性元素をも析出させ得るに足る大きさの電着電流を流

すことと、該電流を一定時間休止することの操作を交互に繰り返して、該操作の所定回数後に於ける電着電流休止時間中に、電解電極端子間に上記電着電流と方向相反する電流又は交流を流すことの操作を介在させて電着を継続する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。

- 3 電解浴組成中に、少くとも次の組成より成る組合せ浴が添加せられてなる浴中にて電解する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。

基準組合せ浴

BaBr<sub>2</sub> 30.56~32.43モル%

MgBr<sub>2</sub> 27.78~27.03モル%

NaBr 41.67~40.54モル%

上記の配合比を基準とするこの三成分系につき凝固点が600℃以下となる如き範囲の配合比の組合せ浴。

- 4 電解浴組成中に、少くとも次の組成より成る組合せ浴が添加せられてなる浴中にて電解する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。

基準組合せ浴

CsCl 42.86モル%

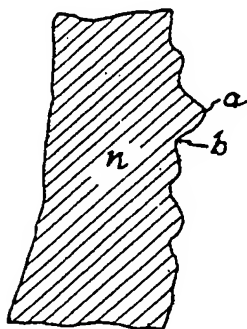
MgCl<sub>2</sub> 28.57モル%

NaCl 28.57モル%

上記配合比を基準とするこの三成分系につき凝固点が600℃以下となる如き範囲の配合比の基準組合せ浴。

- 5 電解浴中に、前記附記第3項及び第4項記載の組合せ浴の二つを組み合せてなる組合せ浴が添加せられてなる浴中にて電解する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。
- 6 電解浴中に前記附記第3項記載の組合せ浴98~96と、附記第4項記載の組合せ浴2~4(モル)比との割合で含む電解浴中にて電解する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。
- 7 電解浴組成中に、前記附記第4項記載の組合せ浴組成中CaCl<sub>2</sub>をモル比で約60LiClと40KClとの二成分系にて置き換えて成る組合せ浴を添加した浴中にて電解する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。
- 8 電解浴組成中に、モル比で1%以上30%以下のCaCl<sub>2</sub>又はCaOを添加せられてなる浴中にて電解する特許請求範囲記載の電解腐蝕を併用する無水性電解浴中の電着法。

第1図



第2図

